

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2000-186018

(P2000-186018A)

(43) 公開日 平成12年7月4日 (2000.7.4)

(51) Int.Cl.<sup>7</sup>

A 6 1 K 7/13

識別記号

F I

A 6 1 K 7/13

テマコト (参考)

4 C 0 8 3

審査請求 未請求 請求項の数 5 O L (全 6 頁)

(21) 出願番号 特願平11-13048

(22) 出願日 平成11年1月21日 (1999.1.21)

(31) 優先権主張番号 特願平10-289655

(32) 優先日 平成10年10月12日 (1998.10.12)

(33) 優先権主張国 日本 (J P)

(71) 出願人 000000918

花王株式会社

東京都中央区日本橋茅場町1丁目14番10号

(72) 発明者 中島田 篤

東京都墨田区文花2-1-3 花王株式会社  
社研究所内

(72) 発明者 長島 のぞみ

東京都墨田区文花2-1-3 花王株式会  
社研究所内

(74) 代理人 100068700

弁理士 有賀 三幸 (外4名)

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 染毛剤組成物

(57) 【要約】

【解決手段】 (A) 酸性染料及び (B) 総炭素数 2 ～ 5 のアルキレンカーボネートを含有し、pH が 2.0 ～ 6.0 であり、緩衝能が 0.007 グラム当量/L 以上 0.2 グラム当量/L 未満である染毛剤組成物。

【効果】 この染毛剤は、頭皮や皮膚への着色を生じることなく、毛髪への染色性に優れ、しかもシャンプー等に対する堅牢性が良好である。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 (A) 酸性染料及び (B) 総炭素数 2～5 のアルキレンカーボネートを含む、pH が 2.0～6.0 であり、緩衝能が 0.007 グラム当量/L 以上 0.2 グラム当量/L 未満である染毛剤組成物。

【請求項2】 (A) 酸性染料の含有量が、0.2～5 重量%である請求項1記載の染毛剤組成物。

【請求項3】 (B) 総炭素数 2～5 のアルキレンカーボネートの含有量が 0.5～50 重量%である請求項1又は2記載の染毛剤組成物。

【請求項4】 更に、(C) ベンジルオキシエタノール、ベンジルアルコール、フェノキシエタノール、フェノキシイソプロパノール、ベンジルグリセロール、N-ベンジルホルムアミド、シンナミルアルコール、フェネチルアルコール、p-アニシルアルコール、p-メチルベンジルアルコール、メチルカルビトール、エチルカルビトール及びプロピルカルビトールから選ばれる一種以上の有機溶剤を含む請求項1～3のいずれか1項記載の染毛剤組成物。

【請求項5】 更に、(D) 水溶性高分子を含む請求項1～4のいずれか1項記載の染毛剤組成物。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、頭皮や皮膚への着色を生じることなく、毛髪への染色性に優れ、しかもシャンプーに対する堅牢性が良好な染毛剤組成物に関する。

## 【0002】

【従来の技術及び発明が解決しようとする課題】浸透溶剤としてベンジルアルコールに代表される種々の有機溶剤を含む酸性染毛剤（例えば特開昭61-210023号、特開平7-101841号等）は、毛髪への浸透性は良好であるが、染色する際に同時に頭皮や皮膚に着色してしまうなどの問題点があった。

【0003】皮膚への着色を防止するために、水溶性高分子などにより増粘させ、たれ落ちを防止する事で皮膚への着色を低減してきたが、本質的な改善はできなかった（例えば特開平10-87450号、特開平9-255540号、特開平8-245348号）。また、芳香族アルコール類縁化合物や低級アルキレンカーボネートなどにより、皮膚着色性を低減したもの（特開平10-53970号、特公昭48-23911号）も十分ではなかった。

## 【0004】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、酸性染料を含む酸性である系に浸透溶剤としてアルキレンカーボネートを配合し、かつ組成物の緩衝能をある特定範囲に調整すれば、皮膚への着色を抑えつつ、毛髪への染色性に優れ、しかもシャンプー堅牢性が良好な染毛剤組成物が得られることを見出した。

【0005】すなわち、本発明は、(A) 酸性染料及び (B) 総炭素数 2～5 のアルキレンカーボネートを含む、pH が 2.0～6.0 であり、緩衝能が 0.007 グラム当量/L 以上 0.2 グラム当量/L 未満である染毛剤組成物を提供するものである。

## 【0006】

【発明の実施の形態】本発明に用いられる成分 (A) の酸性染料としては、水溶性酸性染料であれば特に制限されず、例えば赤色120号、黄色4号、黄色5号、赤色201号、赤色227号、橙色205号、かつ色201号、赤色502号、赤色503号、赤色504号、赤色506号、橙色402号、黄色402号、黄色406号、黄色407号、赤色213号、赤色214号、赤色3号、赤色104号、赤色105号の(1)、赤色106号、緑色2号、緑色3号、橙色207号、黄色202号の(1)、黄色202号の(2)、青色202号、青色203号、青色205号、青色2号、黄色203号、青色201号、緑色201号、青色1号、赤色230号の(1)、赤色231号、赤色232号、緑色204号、緑色205号、赤色401号、黄色403号の(1)、緑色401号、緑色402号、黒色401号、紫色401号等が挙げられる。

【0007】これらの酸性染料は、1種以上を用いることができ、全組成中に0.2～5重量%（以下、単に%で示す）、特に0.2～4%、更に0.2～3%配合するのが、十分な染色効果が得られ、しかも手肌の汚れが少なく実使用上好ましい。

【0008】本発明に用いられる成分 (B) としては、エチレンカーボネート、プロピレンカーボネート等が挙げられ、プロピレンカーボネートが特に好ましい。

【0009】成分 (B) は毛髪染色性と皮膚への着色防止性の点から本発明組成物中に0.5～50%、更に5～50%、特に10～35%配合するのが好ましい。

【0010】本発明の染毛剤組成物は、pH 2.0～6.0 であることが必要であり、好ましくは pH 2.0～5.0、更に好ましくは pH 2.5～4.0 である。pH が低すぎると酸成分により毛髪、頭皮や手肌が荒れる場合があり、pH が高すぎると酸性染料の浸透促進効果が低下する。

【0011】また、本発明染毛剤組成物は、組成物の10%水溶液の緩衝能が0.007 グラム当量/L 以上 0.2 グラム当量/L 未満であることが必要であり、好ましくは0.01 グラム当量/L 以上 0.2 グラム当量/L 未満、更に好ましくは0.015 グラム当量/L 以上 0.2 グラム当量/L 未満である。ここで、本発明における緩衝能とは、25℃における染毛剤組成物の10%水溶液のpHを初期の値から1上昇させるのに要する塩基の濃度を尺度として次式により求められる値である。

## 【0012】

【数1】緩衝能 =  $|dC_b / d pH|$

(式中、 $C_s$  は塩基のイオン濃度 (グラム当量/L) を示す)

【0013】当該緩衝能が 0.007 グラム当量/L 未満であると染毛効果の面で十分な効果が得られず、0.2 グラム当量/L 以上では、皮膚への着色の面で十分な効果が得られず好ましくない。

【0014】このような緩衝能は染毛剤組成物に pH 緩衝剤等を添加することによって付与することができる。pH 緩衝剤としては、pH 2.0~6.0 の範囲で緩衝作用を有する有機酸又は無機酸及びその塩を用いることができる。有機酸としては、例えばクエン酸、グリコール酸、コハク酸、酒石酸、乳酸、フマル酸、リンゴ酸、レブリン酸、酪酸、吉草酸、シュウ酸、マレイン酸、マンデル酸等を挙げることができ、無機酸としては、例えばリン酸、硫酸、硝酸等を挙げることができる。また、これらの酸の塩としては、例えばナトリウム塩、カリウム塩、アンモニウム塩、トリエタノールアミン塩などのアルカノールアミン塩等を挙げることができる。緩衝能を与える化合物の配合量は特に規定されるものではなく、緩衝能を与える化合物の種類によって異なる。例えば、主に緩衝能を与える化合物として、クエン酸ナトリウムを用いた場合は、約 1% 以上の濃度で配合される。

【0015】本発明の染毛剤組成物においては、成分 (B) を配合することにより従来一般に浸透促進剤として用いられているベンジルアルコール等と同等以上に酸性染料の毛髪への浸透速度及び浸透量を高めることができる。更に、ベンジルアルコール等を用いた染毛剤組成物が皮膚に接触した場合、通常の洗浄では容易に除去できないほど強く着色してしまうにもかかわらず、成分 (B) を配合し、かつ緩衝能を前記範囲に調整した本発明染毛剤組成物では高い毛髪染色性を示すにも関わらず、健常な皮膚に対しては染毛剤組成物を長時間接触させた場合でもほとんど皮膚に対して着色しないという特徴を有する。また、肌荒れなどにより皮膚のバリア能が低下した場合や、個体差により着色が起こった場合にも石鹸、シャンプーなどによる洗浄などにより容易に除去することができる。

【0016】このときの皮膚着色の尺度として山羊毛への染色性  $\Delta E$  (山羊毛) と豚皮への染色性  $\Delta E$  (豚皮) の比として定義される  $R = \Delta E (\text{豚皮}) / \Delta E (\text{山羊毛})$  を用いるのが好ましい。山羊毛も豚皮でも個体差が大きいがおおむね着色前で 20~30、着色後で 20~70 の値をとる。即ちここで定義される  $R$  の値はほぼ 0.28~1 の値をとり、値が小さいほど毛髪に対して皮膚が染まりにくいことを示す。本発明染毛剤組成物の測色値では染色条件にもよるが 0.3~0.6 に抑えることができる。成分 (B) に代えてベンジルアルコールなどを用いた組成物や緩衝能を前記範囲に調整しない組成物では、この値は 0.7~1 であり、本発明染毛剤組成物は、これと比較にならないほど皮膚着色を低減でき

る。更に、石鹸で洗浄するなどの操作を行うことで、 $R$  値をほぼ 0.3 程度にまで低減し、着色する前の状態まで戻すことができる。

【0017】また、本発明の染毛剤組成物には、更に染色性を向上させる目的で、成分 (C) ベンジルオキシエタノール、ベンジルアルコール、フェノキシエタノール、フェノキシイソプロパノール、ベンジルグリセロール、 $N$ -ベンジルホルムアミド、シンナミルアルコール、フェネチルアルコール、 $p$ -アニシルアルコール、 $p$ -メチルベンジルアルコール、メチルカルビトール、エチルカルビトール及びプロピルカルビトールから選ばれる一種以上の有機溶剤を配合することができる。この成分 (C) の有機溶剤としては、芳香族アルコール類縁体が好ましく、特に、ベンジルオキシエタノール、ベンジルアルコールが好ましい。この成分 (C) は、染色性向上効果及び皮膚に対する着色防止効果の点から、本発明組成物中に 0~10%、更に 0.01~10%、特に 0.1~5% 配合するのが好ましい。

【0018】本発明の染毛剤組成物には、使用時のたれ落ち防止、頭皮などへの汚着防止の目的で、(D) 水溶性高分子を配合することができる。水溶性高分子としては、例えばアラビアガム、カラギーナン、カラヤガム、トラガカントガム、キャロブガム、クインスシード (マルメロ)、カゼイン、デキストリン、ゼラチン、ペクチン酸ナトリウム、アルギン酸ナトリウム、メチルセルロース、エチルセルロース、カルボキシメチルセルロース (CMC)、ヒドロキシエチルセルロース、ヒドロキシプロピルセルロース、ポリビニルアルコール (PV A)、ポリビニルメチルエーテル (PVM)、ポリビニルピロリドン (PVP)、ポリアクリル酸ナトリウム、ローカストビーンガム、グアーガム、タマリントガム、ジアルキルジメチルアンモニウム硫酸セルロース、キサンタンガム、変性キサンタンガム、ケイ酸アルミニウムマグネシウム、ベントナイト等が挙げられる。これらのうち、特にヒドロキシエチルセルロース、キサンタンガム、変性キサンタンガムが好ましい。これらの水溶性高分子は 1 種以上を用いることができ、本発明組成物中に 0.1~10%、特に 0.5~5% 配合するのが好ましい。

【0019】また、本発明の染毛剤組成物には、成分 (B) 及び (D) の溶解性を高める目的で、低級アルコール、ポリオールを配合することができる。具体的には、炭素数 2~4 のもので、例えばエタノール、イソプロパノール、 $n$ -プロパノール、 $n$ -ブタノール、エチレングリコール、プロピレングリコール、イソプロピレングリコール、1,3-ブチレングリコール、グリセリン等が挙げられる。これらの低級アルコール、ポリオールは 1 種以上を用いることができ、本発明組成物中に 0.1~30%、特に 0.1~20% 配合するのが好ましい。

【0020】更に、本発明の染毛剤組成物には、前記成分の他、通常の化粧品等に使用し得る成分、例えば界面活性剤、カチオン性重合体、油性成分、シリコーン誘導体、香料、防腐剤、紫外線吸収剤、酸化防止剤、殺菌剤、噴射剤等を、本発明の効果を損なわない範囲で適宜配合することができ、通常の方法に従って製造することができる。

【0021】本発明の染毛剤組成物を使用するには、例えばくしやブラシなどに適量を受け取って頭髮に塗布し、塗布後1～30分間程度放置してから洗い流せば良い。

#### 【0022】

【実施例】実施例において、組成物の「緩衝能」は次のようにして測定した。すなわち、組成物10gをとり、水を加えて100mLとし、この時のpHを測定し、次いでこれに1N水酸化ナトリウム水溶液を加えて、pHが1上昇するのに要する1N水酸化ナトリウム水溶液の量(x mL)を測定し、緩衝能 $=x \times 10 / 1000$ グラム当量/Lによって算出した。

#### 【0023】実施例1

酸性染毛剤を製造し、各種試験を行った。表1に本試験に使用した、染毛剤の配合組成を示す。

【0024】(1)毛髪への染色性及びシャンプー堅牢性の評価方法

染毛剤組成物1gを白い山羊毛(1g)のトレスに均一に塗布した後、30℃で15分間放置した。その後水洗し、シャンプーで2回洗浄し、リンス処理を一回行った後、乾燥させた。このトレスについて、20名の評価者により毛髪への染色性を評価し、以下の基準で判定した。更に、このトレスについてシャンプー、リンス処理を合計30回施し、乾燥させた。このトレスについて、20名の評価者によりシャンプー堅牢性を評価し、同じ

く以下の基準で判定した。結果を表1に示す。

#### 【0025】判定基準：

◎：80%以上の者が毛髪への染色性、シャンプー堅牢性が良いと評価した。

○：50～80%未満の者が毛髪への染色性、シャンプー堅牢性が良いと評価した。

△：20～50%未満の者が毛髪への染色性、シャンプー堅牢性が良いと評価した。

×：20%未満の者が毛髪への染色性、シャンプー堅牢性が良いと評価した。

【0026】(2)豚皮及び前腕への染着性及び洗浄性  
豚皮10cm<sup>2</sup>あたりに1gの染毛剤組成物を均一に塗布した後、30℃で15分間放置した。その後徹底的に水洗し、表面に付着した染毛剤組成物を十分に除去した後、乾燥させた。この豚皮について、18名の評価者により豚皮への染色性を評価し、以下の基準で判定した。更に、この豚皮を石鹼により往復50回こすり洗った後、乾燥させた。この豚皮について、18名の評価者により洗浄性を評価し、同じく以下の基準で判定した。同様な評価をヒト前腕部に関しても行った。この結果を表1に示す。

#### 【0027】判定基準：

◎：80%以上の者が皮膚着色が全く気にならないと評価した。

○：50～80%未満の者が皮膚着色が全く気にならないと評価した。

△：20～50%未満の者が皮膚着色が全く気にならないと評価した。

×：20%未満の者が皮膚着色が全く気にならないと評価した。

#### 【0028】

#### 【表1】

	本 発 明 品			比 較 品	
	1	2	3	1	2
黒色 401 号	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1
紫色 401 号	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05
橙色 205 号	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1
ベンジルオキシエタノール					5
ベンジルアルコール			2	5	
エチレンカーボネート		10			
プロピレンカーボネート	16	15	14		
エタノール	4	10	5	15	15
乳酸	3.5	3.5	3.5	3.5	3.5
液体苛性ソーダ	pH2.9に調整	pH2.9に調整	pH2.9に調整	pH2.9に調整	pH2.9に調整
ヒドロキシエチルセルロース	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5
精製水	バランス	バランス	バランス	バランス	バランス
合計	100	100	100	100	100
緩衝能 (グラム当量/L)	0.018	0.018	0.018	0.018	0.018
毛髪への染色性	○	◎	◎	○	○
シャンプー堅牢性 (毛髪)	○	○	◎	△	△
豚皮への染色し難さ	○	◎	◎	×	△
豚皮洗浄後の汚れ	◎	◎	○	△	△
前腕への染色し難さ	○	○	○	×	△
前腕洗浄後の汚れ	◎	◎	◎	△	△

## 【0029】実施例 2

表 2 及び 3 に示した配合組成の酸性染毛剤を調製し、豚皮に実施例 1 (2) 記載の方法に従って染色及び洗浄し、洗浄の前後で測色及び官能評価を行った。測色はミ

20 ノルタ製色彩色差計 (CR-200) で行い、R 値を算出した。結果を表 2 及び 3 に示す。

## 【0030】

## 【表 2】

	本 発 明 品			比 較 品	
	4	5	6	3	4
黒色 401 号	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1
橙色 205 号	0.15	0.15	0.15	0.15	0.15
ベンジルオキシエタノール			2		5
ベンジルアルコール				5	
エチレンカーボネート		10			
プロピレンカーボネート	16	20	14		
エタノール	4	10	5	15	15
乳酸	4	4	4	4	4
液体苛性ソーダ	pH2.9に調整	pH2.9に調整	pH2.9に調整	pH2.9に調整	pH2.9に調整
ヒドロキシエチルセルロース	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5
精製水	バランス	バランス	バランス	バランス	バランス
合計	100	100	100	100	100
緩衝能 (グラム当量/L)	0.02	0.02	0.02	0.02	0.02
R 値 (洗浄前)	0.35	0.32	0.38	0.89	0.7
官能評価 (洗浄前)	◎	◎	○	×	△
R 値 (洗浄後)	0.3	0.3	0.35	0.71	0.62
官能評価 (洗浄後)	◎	◎	◎	△	△

## 【0031】

## 【表 3】

	本 発 明 品		比 較 品
	7	8	5
黒色 401号	0.1	0.1	0.1
橙色 205号	0.15	0.15	0.15
紫色 401号	0.03	0.03	0.03
プロピレンカーボネート	25	25	25
エタノール	8	8	8
クエン酸	4	10	1
液体苛性ソーダ	pH4.0に調整	pH3.0に調整	pH4.0に調整
キサンタンガム	1	1	1
精製水	バランス	バランス	バランス
合計	100	100	100
緩衝能 (グラム当量/L)	0.017	0.04	0.006
R 値 (洗浄前)	0.35	0.40	0.75
官能評価 (洗浄前)	◎	○	△
R 値 (洗浄後)	0.3	0.35	0.65
官能評価 (洗浄後)	◎	◎	△

【0032】表1～3より、本発明の染毛剤組成物は、毛髪への染色性に優れており、皮膚への染着性が低く、更にこの毛髪の染色はシャンプー堅牢性が高いにもかかわらず皮膚の染着は洗浄により容易に落とすことができる。

#### 【0033】

【発明の効果】本発明染毛剤組成物は、頭皮や皮膚への着色を生じることなく、毛髪の染色性に優れ、しかもシャンプーに対する堅牢性が良好である。

フロントページの続き

(72)発明者 坂井 雅彦  
東京都墨田区文花 2-1-3 花王株式会社  
社研究所内  
(72)発明者 宮部 創  
東京都墨田区文花 2-1-3 花王株式会社  
社研究所内

(72)発明者 柴田 裕  
東京都墨田区文花 2-1-3 花王株式会社  
社研究所内  
Fターム(参考) 4C083 AB032 AC102 AC151 AC152  
AC302 AC641 AC841 AC842  
AD282 AD352 BB21 BB36  
CC36 DD23 EE10 EE26